

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/000367

International filing date: 15 January 2005 (15.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE  
Number: 102004005907.1  
Filing date: 05 February 2004 (05.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 10 2004 005 907.1

**Anmeldetag:** 05. Februar 2004

**Anmelder/Inhaber:** Uhde GmbH, 44141 Dortmund/DE

**Bezeichnung:** Verminderung von Biuret und freiem Ammoniak bei  
einem Verfahren zur Herstellung harnstoffhaltigen  
Düngemittelgranulats

**IPC:** C 05 C 9/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. Februar 2005  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag



Remus

## Verminderung von Biuret und freiem Ammoniak bei einem Verfahren zur Herstellung harnstoffhaltigen Düngemittelgranulats

[001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von harnstoffhaltigem Düngemittel mittels einer Synthesestufe, einer Eindampfung und einer Granulationseinheit, bei welchem zur Verringerung der Verweilzeit und Optimierung der Aufstellung der Verfahrenskomponenten für die Förderung des Produktstroms von der Eindampfung zur Granulationseinheit eine selbstregulierende Kreislumpumpe eingesetzt wird.

[002] Verfahren zur Herstellung von granulierten Düngemitteln sind in der Fach- und Patenlliteratur weitreichend beschrieben, wobei exemplarisch US 6,203,730 B1 , EP 0 289 074 A, DE 28 25 039 B2 und US 4,943,308 A hier genannt seien. Üblicherweise wird der als Schmelze oder Lösung vorliegende und aus der Synthesestufe kommende Produktstrom zur Einstellung des Wassergehaltes einem Verdampfer zugeführt und anschließend in die Granulationsstufe geleitet. In einigen Verfahren aus dem Stand der Technik findet vor der Einleitung in den Granulator eine Vermischung mit einem Anteil festen Feinkorns statt, welcher in der Regel rezykliertes Granulat ist.

[003] Bei Produktionsmengen von  $1500 \times 10^3$  kg pro Tag und mehr ist die optimale Aufstellung der einzelnen Verfahrenskomponenten eine ganz entscheidende Einflussgröße hinsichtlich der Funktionalität und Wirtschaftlichkeit des Gesamtverfahrens. Wichtig hierbei ist, dass flüssige und feste Medien nach Möglichkeit mittels Schwerkraft ohne zusätzliche Förderereinrichtungen bewegt werden. Die Aufstellung des Granulators, dem größten Bauteil neben dem Synthesereaktor in diesem Verfahren, bestimmt die Anordnung der sonstigen Komponenten und erfolgt üblicherweise in einer Höhe von 8 m bis 15 m. Auf diese Weise kann das fertige Granulat die nachfolgenden und tiefer liegenden Vorrichtungen ohne Förderaggregat erreichen. Weiterhin kann beispielsweise die regelmäßig in großen Mengen anfallende Spülflüssigkeit über einen freien Ablauf direkt unterhalb des Granulators aufgefangen werden.

[004] Der in die Granulation führende Produktstrom wird üblicherweise mittels einer Kreislumpumpe gefördert, welche in der Prozessfolge nachfolgend und einige Meter unterhalb der Verdampfereinheit angeordnet ist. Die Verdampfereinheit stellt hierbei durch die erhöhte Anordnung den barometrischen Abschluss für die Kreislumpumpe dar und sichert somit den erforderlichen Pumpenvordruck. Nachteilig an dieser Aufstellung sind das Erfordernis einer hohen Dünne für ein sehr großes und schweres Bauteil und die damit verbundenen Leitungswege, welche die Verweilzeit des Produktstroms in ungünstiger Weise verlängern. Weiterhin müssen diese Leitungen aufwändig isoliert und begleitbeheizt werden.

den, um Anbackungen an den Rohrwänden oder Entmischungen zu vermeiden und die hohe Temperatur bis zum endgültigen Trocknungsvorgang im Granulator zu halten.

5 [005] Es ist aus DE 197 44 404 oder EP 0 289 074 bekannt, dass abhängig von der Temperatur und von der Verweilzeit in der Produktlösung Folgereaktionen des Urea stattfinden, wobei sich im Wesentlichen Polymere und Kondensate des Urea bilden, welche keinen biogenen Wirkeffekt haben und somit die Wirkstoffkonzentration im Korn senken. Neben diesen inaktiven Folgeprodukten bildet sich auch Biuret, welches eine stark phytotoxische Wirkung hat und daher so weit wie möglich unterdrückt werden muss.

10 [006] Gerade die Konzentration des stark phytotoxischen Biuret in der Harnstofflösung steigt mit steigender Temperatur und Verweilzeit. Die Zusammenhänge der Biuretbildung sind beispielsweise in AT 285621, CH 617 672 oder UK 1 404 098 beschrieben, also über 30 Jahre bekannt.

15 [007] In der Eindampfung ist es erforderlich, eine Temperatur von 110 °C bis 150 °C einzustellen, um die erforderliche Wassermenge in geeigneter Zeit aus der Produktlösung zu entfernen. Diese hohe Temperatur liegt somit ebenfalls in den nachfolgenden Rohrleitungen vor, welche die Bildung des Biuret stark begünstigt. Somit findet in den sich an die Eindampfung anschließenden Rohrleitungen eine für die Endqualität des Produktes relevante Bildung des Biuret statt, was gegebenenfalls durch eine weitergehende Überhitzung dieser in der Regel mit Dampf beheizten Rohrleitungen noch verstärkt wird.

20 [008] DE 197 44 404 offenbart ein Verfahren, in welchem durch die Zugabe von Dicyandiamid eine kristallisationshemmende Wirkung eintritt, so dass das Verfahren bei Temperaturen von 70-90°C betrieben werden kann wodurch die Biuret-Bildung stark herabgesetzt wird. Nachteilig an diesem Verfahren ist der hohe Bedarf an nicht biologisch aktivem Dicyandiamid, welches gemäß dem angeführten Beispiel in DE 197 44 404 zu über  
25 5 Gew.-% pro Stunde zugefügt werden muss. Diese Zugabe eines Additivs erfordert ein entsprechend größeres Bauvolumen und steigert in erheblichem Maß die Betriebskosten des Verfahrens.

30 [009] Weiterhin ist es nachteilig, dass durch den endothermen Lösungsvorgang des Dicyandiamids Energie verbraucht wird, welche zumindest teilweise für die Durchführung des sich anschließenden Trocknungsvorgang im Granulator erneut aufgebracht werden muss.

[0010] Eine wichtige Quelle für die Bildung des Biuret ist der Verdampfer, daher schlägt JP 57171956 A eine spezielle Aufkonzentration der Lösung vor, indem der Verdampfer als Sprühturm ausgebildet ist, so dass über die dort erzeugte große Flüssigkeitsoberfläche in der Produktlösung ein sehr schneller und effektiver Wasserentzug erfolgt. Nachteilig an einer derartigen Lösung ist die deutlich aufwändigere Verdampferkonstruktion, welcher

[0011] UK 1 404 098 schlägt ein Verfahren vor, in welchem die Urealösung vor der Granulierung zur Abtrennung des Biuret über einen Ionentauscher geleitet wird. Dieses Verfahren erfordert zusätzliche Prozesskomponenten und ebenfalls höhere Betriebskosten durch die regelmäßig erforderliche Regeneration des Ionentauschermaterials.

[0012] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein wirtschaftlich günstiges Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei welchem die Bildung von Biuret weitergehend gemindert wird.

[0013] Die Erfindung ist auf ein Verfahren zur Herstellung von harnstoffhaltigem Düngemittel mittels einer Synthesestufe, einer Eindampfung und einer Granulationseinheit gerichtet, bei welchem zur Verringerung der Verweilzeit die Einleitung der Produktlösung in die Granulationseinheit mittels einer selbstregulierenden Kreiselpumpe eingesetzt wird, wie sie beispielsweise in AT 281609 oder AT 291003 beschrieben ist.

[0014] Die in AT 281609 oder AT 291003 genannten Pumpen, werden für den Einsatz nicht gleichbleibender Zulaufmengen und geringer Zulaufhöhen beschrieben und sind seit über 30 Jahren bekannt. Der erfindungsgemäße Einsatz im Rahmen einer Düngemittelherstellung hat zur Folge, dass der Verdampfer in derselben Ebene wie der Granulator aufgestellt werden kann und die Kreiselpumpe nur geringfügig tiefer angeordnet werden muss. Damit entfallen bzw. verkürzen sich die Versorgungsleitungen, wodurch die Verweilzeit des Produktes in den Leitungswegen wird entsprechend verkürzt. Diese Verringerung der Verweilzeit führt zu einer Verminderung der Bildung von Neben- und Folgeprodukten in der Produktlösung.

[0015] Es zeigte sich überraschenderweise, dass der Einsatz der selbstregelnden Kreiselpumpe weiterhin zu einer Verminderung des freien Ammoniaks im Abgas führt. Freies Ammoniak, welches zum Teil aus der unvollständigen Synthese stammt oder in den nachfolgenden Rohrleitungen und Behandlungsstufen entsteht, wird üblicherweise mit dem Abgas aus dem Verdampfer in die Synthesestufe zurück geführt. Freies Ammoniak, welches sich nach der Eindampfung bildet, muss gemeinsam mit dem Abgas, welches den

Granulator verlässt, gereinigt werden. Da durch den Einsatz der selbstregulierenden Kreiselpumpe die Bildung des Biuret vermindert wird, wird auch die Bildung des zweiten Reaktionsproduktes Ammoniak gehindert.

5 [0016] Wie in UK 1 404 098 beschrieben, verläuft die Bildung des Biuret nach der Summenformel  $2 \text{OCN}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{O}_2\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_5 + \text{NH}_3$ , so dass pro nicht gebildetes Molekül Biuret ebenfalls die Bildung eines Moleküls  $\text{NH}_3$  verhindert wird. Es kann bei dem erfindungsgemäßen Einsatz der selbstregulierenden Pumpe bei der Herstellung eines Ureagranulates eine Verminderung des Ammoniakgehaltes im Abgas von über 10 % erreicht werden gegenüber konventionellen Verfahren.

10 [0017] Weiterhin vereinfacht sich durch den Einsatz der selbstregulierenden Kreiselpumpe der Regelungsaufwand vorrangig für An- und Abfahrvorgänge erheblich, da diese Pumpe aufgrund ihrer Unabhängigkeit von der Zulaufmenge auf der Saugseite die Zulaufbedingungen zum Granulator länger stabil hält. Die Pumpe ermöglicht ein fast völliges Entleeren der Saugleitung, bevor der Zulauf zum Granulator unterbrochen wird. Weiterhin kann nach  
15 einem Stillstand schneller wieder im Granulator Produktlösung bereitgestellt werden, da die Saugleitung nicht bis zu einem gewissen Füllstand gefüllt werden muss. Somit muss die Produktion von spezifikationsgerechtem Granulat im Verhältnis zum Stand der Technik kürzer unterbrochen werden, was wirtschaftlich vorteilhaft ist.

20 [0018] Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass bei Abfahrvorgängen die Saugleitung noch während der Produktion nahezu vollständig entleert wird, so dass eine gesonderte Entleerung und Rückführung der Lösung aus diesem Leitungsabschnitt entfällt.

[0019] Vorteilhafter Weise wird die selbstregulierende Pumpe entgegen der Darstellung in AT 281609 oder AT 291003 in unmittelbarer Nähe zum Granulator als an dem nachfolgenden Ausrüstungsteil aufgestellt oder in der idealen Aufstellungsvariante direkt am Granulator angeflanscht. Dies hat den großen Vorteil, dass die bauformbedingte Entgasung  
25 der Pumpe beziehungsweise der Produktlösung am Ende der heißen Rohrleitung zwischen Verdampfer und Granulator stattfinden kann. Diese Entgasung erfolgt über die Bohrung in der Welle, welche Verbindung mit dem Gasraum des Verdampfers hat. Dies ist besonders wirkungsvoll bei Verdampfereinheiten, bei denen Temperaturen von über  
30 120°C vorliegen.

[0020] In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist die selbstregulierende Förderpumpe räumlich direkt neben dem Verdampfer angeordnet oder an diesen Verdampfer angeflanscht.

[0021] Nachfolgend wird beispielhaft in Fig. 1 der Stand der Technik mit Angaben der Höhen gezeigt. Fig. 2 zeigt beispielhaft die optimierte Aufstellung des Verfahrens unter Einsatz einer selbstregulierenden Kreiselpumpe.

[0022] Wie in Fig. 1 zu erkennen, wird das in der Synthesestufe 1 gebildete Produkt über den Leitungsweg 6 in einen Vorlagebehälter 2 geleitet und von dort mittels einer Pumpe 7 in der Leitung 8 von der Bodenebene in den auf der 20m-Bühne stehenden Verdampfer 3 gefördert. Der im Verdampfer 3 ausgetriebene Wasserdampf sowie das freie Ammoniak und andere gasförmige Komponenten werden über den Leitungsweg 17 in die Synthesestufe zurückgeleitet.

[0023] Die aufkonzentrierte Urealösung verlässt über den Leitungsweg 9, der Saugleitung der Kreiselpumpe 4, den Verdampfer. Über die Höhendifferenz, welche der Leitungsweg 9 in Fallrichtung überwindet, wird die Einhaltung des erforderlichen Vordrucks beziehungsweise NPSH-Wertes der Kreiselpumpe 4, welche auf einer Höhe von ca. 7m aufgestellt ist, sichergestellt. Im Leitungsweg 10, der Druckleitung dieser Kreiselpumpe 4, wird diese Lösung in das Verteilersystem 11 des Granulators 5 gefördert, wobei der Granulator 5 auf einer Bühnenhöhe von 10m aufgestellt ist. Die Urealösung wird gemeinsam mit einem inerten Trägergas 14 in den Granulator 5 eingedüst und über den Einlass 13 feinkörniges Ureagranulat in den Granulator eingeleitet. Das feste Granulat verlässt über den Auslass 15 den Granulator zu nicht dargestellten und tiefer angeordneten, nachfolgenden Behandlungsstufen und das Abgas aus dem Granulator wird über Leitung 16 in die ebenfalls nicht dargestellte Abgasreinigungseinheit geleitet.

[0024] In Fig. 2 ist zu erkennen, dass im Vergleich zum in Fig. 1 dargestellten Stand der Technik keine 20m-Bühne für den Verdampfer 3 vorgesehen, sondern dieser auf einer Ebene mit dem Granulator 5 aufgestellt ist. Die über den Leitungsweg 9 kommende aufkonzentrierte Urealösung wird mittels der selbstregulierenden Kreiselpumpe 18 über den Leitungsweg 10 zum Verteilersystem 11 des Granulators 5 geleitet. Über Leitung 19 ist die Kreiselpumpe 18 Bauart gemäß mit dem Gasraum des Verdampfers 3 verbunden.

[0025] Über die Bypassleitung 12 kann eine Rückführung überschüssiger Produktlösung realisiert beziehungsweise mittels des Regelventils 12a der hydraulische Druck im Verteilersystem 14 gesteuert werden.

[0026] In der nachstehenden Tabelle ist modellhaft die Verminderung des Biuret und die hieraus folgende Verminderung des freien Ammoniak vor und nach Verkürzung der Leitungswege durch den erfindungsgemäßen Einsatz einer selbstregulierenden Pumpe be-

rechnet. Dabei wurde ein Massenstrom der Ureasmelze zum Granulator von 85400 kg/h bei einer Temperatur von 140°C zugrunde gelegt, wie er in einer Anlage vorliegt, in welcher 2000 metrische Tonnen pro Tag produziert werden.

Tabelle	Einsatz einer Kreiselpumpe gemäß dem Stand der Technik	Erfindungsgemäßer Einsatz der selbstregulierenden Kreiselpumpe
Stoffentstehung in der Lei- tung zwischen Verdampfer und Granulator:		
Biuret-Bildung	145,17 kg/h	119,55 kg/h
	Reduktion der Biuret-Bildung ca. 0,03%	
Ammoniak-Bildung	23,98 kg/h	19,75 kg/h
	Relative Reduktion der $\text{NH}_3$ -Bildung ca. 17,6 %	



## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigem Düngemittel, umfassend im Wesentlichen eine Syntheseeinheit, eine Verdampfereinheit, eine Förderpumpe und eine Granulationseinheit, wobei das Produkt aus der Syntheseeinheit diese in flüssiger Form als wässrige Lösung oder Schmelze verlässt, dadurch gekennzeichnet, dass  
5 der Produktstrom nach der Verdampfereinheit und vor der Granulationseinheit mittels einer selbstregulierenden Pumpe zur Granulationseinheit gefördert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die selbstregulierende Pumpe eine selbstregulierende Kreispumpe ist.
- 10 3. Verfahren nach einem der beiden Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Verdampfereinheit einen Verdampfer umfasst und die selbstregulierende Förderpumpe räumlich direkt neben diesem Verdampfer angeordnet oder an diesen idealerweise angeflanscht ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Verdampfer und der Granulator im Wesentlichen in der selben horizontalen Ebene über  
15 der Bodenebene angeordnet sind.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die selbstregulierende Kreispumpe im Wesentlichen in der selben horizontalen Ebene wie der Verdampfer angeordnet ist.

## Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigem Düngemittel, welches im Wesentlichen aus einer Syntheseeinheit, einer Verdampfereinheit, einer Förderpumpe und einer Granulationseinheit gebildet wird, wobei das Produkt aus der Syntheseeinheit diese in flüssiger

- 5 Form als wässrige Lösung oder Schmelze verlässt und der Produktstrom nach der Verdampfereinheit mittels einer selbstregulierenden Kreislumpumpe zur Granulationseinheit gefördert wird.

10

Auf dem Deckblatt zu veröffentlichen: Fig. 2

Fig. 1  
Stand der Technik

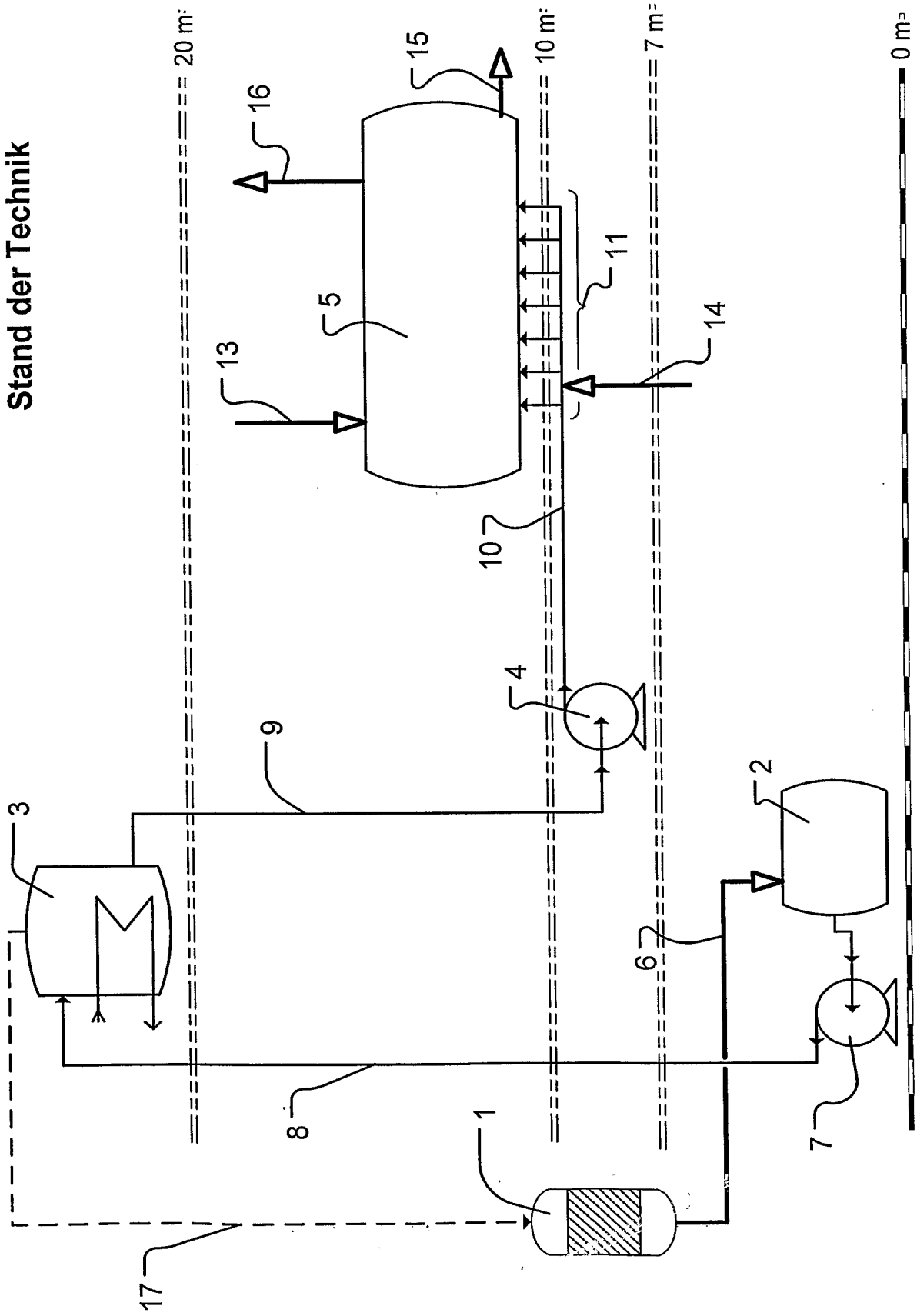


Fig. 2

